

2.

CEL, ZAKRES I METODY BADAŃ

2.1. Cel i zakres

Obieg geochemiczny azotu i fosforu jest nierozzerwalnie związany z obiegiem wody. Badaniami objęto trzy podstawowe składowe obiegu wody w środowisku: wody opadowe, powierzchniowe i podziemne.

Zasadniczym celem badań było poznanie wielkości stężeń i dostawy związków biogenych wnoszonych z opadem atmosferycznym oraz dynamiki stężeń związków biogenych w wodach powierzchniowych, ze szczególnym uwzględnieniem fal wezbrańowych formujących się na ciekach odwadniających zlewnie o różnym użytkowaniu.

Cele cząstkowe badań były ukierunkowane na:

- poznanie stopnia zanieczyszczenia wód opadowych powierzchniowych i podziemnych mineralnymi formami azotu (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) i fosforu (PO_4^{3-}),
- poznanie dynamiki stężeń związków biogenych na tle pozostałych cech fizykochemicznych (pH, przewodność, w opadach w różnych skalach czasowych (miesiąc, doba, godzina),
- określenie roli różnych dróg dostawy związków biogenych do wód powierzchniowych,
- zidentyfikowanie czynników formujących skład chemiczny wód różnego rodzaju wraz z identyfikacją zagrożeń, a zwłaszcza zagrożeń jakości wody poprzez podwyższone stężenie związków biogenych.

W celu poszerzenia interpretacji związków biogenne przedstawiono na tle podstawowych cech fizykochemicznych wody, takich jak: odczyn (pH), przewodność, mineralizacja, stężenie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Fe_{og} oraz O_2 , twardość ogólna, węglanowa i niewęglanowa. W zawieszinie oznaczono fosfor całkowity. Zastosowana metodyka analiz chemicznych została opisana w rozdziale (rozdział 2.2).

2.1.1. Badania wód opadowych

2.1.1.1. Problemy metodyczne

Zrealizowanie założonego celu wymagało poboru prób wody z opadów atmosferycznych, powierzchniowych, podziemnych, w różnych skalach czasowych (sezonowa, dobową, godzinna) w zlewniach o różnym użytkowaniu ziemi (mieszane: Starej Rzeki i Leśnego Potoku; rolnicze: Kubaleńca i Dworskiego Potoku oraz zalesiona – Leśnego Górnego Potoku).

W badaniach składu chemicznego opadów atmosferycznych, szczególnie w przypadku związków biogenych, czynnikiem decydującym o jakości uzyskanych wyników jest sposób poboru wody opadowej. W wielu publikacjach problem ten jest poruszany marginesowo. Interpretacja wyników zależy od:

- A. czasu ekspozycji receptora,
- B. metody poboru wód opadowych.

A. Ze względu na czas ekspozycji wydzielić można trzy sposoby poboru wód opadowych:

Pierwszy sposób, to powszechnie stosowana długotrwała ekspozycja receptora np. tydzień (Kallweit 1995, Hławiczka i in. 1998), dekada (Śnieżek, Degórska 1996), dwa tygodnie (Grodzińska 1993, Czarnecka i in. 1997, Szarek-Łukaszewska 1997, 2003), miesiąc (Chojnacki 1964, 1967, Pawlik-Dobrowolski 1983, Fiszer i in. 1983, 1987, 1988 a,b, 1989, Drużkowski, Szczepanowicz 1988, Zając, Bik 1989, Zając i in. 1990, Turzański, Bik 1993, Kmiec i in. 1995, Dębska i in. 1996, Gendolla i in. 1996, Liwińska 1996, Twarowski 1996, Twarowski i in. 1996, 2000, Turzański, Godzik 1996). Długi czas ekspozycji jest zalecany do określania wielkości depozycji (ładunków) jonów oraz służy do analizy sezonowego przebiegu stężeń. Sposób ten jest często wykorzystywany w zlewniowych badaniach geochemicznych.

Drugi sposób, to pobór wody opadowej w rytmie dobowym. Jest on stosunkowo rzadko stosowany ze względów technicznych; konieczny jest stały obserwator lub automatyczne urządzenie, które pobierze próbę wody z każdego opadu. Ten sposób poboru umożliwia szukanie związków między składem chemicznym wody opadowej a warunkami meteorologicznymi w rytmie dobowym (Kasina 1981, Fiszer i in. 1983, Witkowski 1982, Erndt 1986, Leśniok 1992, 1996, Hławiczka i in. 1993, Chełmicki, Klimek 1994, 1995, Ciszewski, Żelazny 1995a, Trepińska i in. 1996, Żelazny 2000a).

Trzeci sposób, to analiza każdego przypadku opadu, która umożliwia poznanie dynamiki zmian składu chemicznego w czasie trwania opadu. Można wydzielić dwa różne podejścia. Pierwsze, w którym analizuje się kolejne sumy cząstkowe opadu np. 0,5 mm (Beverland i in. 1997), 1 mm (Chmura, Godzik 1996, Chmura 1998), 10 mm (Vautz

i in. 1995) oraz drugie, w którym analizuje się zebraną wodę opadową w określonych odstępach czasu. Czas ten wynosi: 30 min. (Turzański, Bik 1991, Turzański 1991), 60 min. (Raynor, Hayes 1982, Domagała, Sarna 1993, Ciszewski, Żelazny 1995b, Żelazny 2000a,b, 2005), 240 min. (Marquardt i in. 1996, Möller i in. 2005). Tego typu badania są wykonywane bardzo rzadko ze względu na znaczne koszty specjalistycznych urządzeń, a także koszty oznaczeń chemicznych. Warto zauważyć, że w przypadku opadu ciągłego, przez 24 godziny zostaną zebrane 24 próby z sum godzinnych do analiz chemicznych (koszt oznaczeń chemicznych jest porównywalny z dwuletnim cyklem monitoringowym przy poborze prób wody z sum miesięcznych).

B. W przypadku metody poboru wód opadowych istotna jest eliminacja suchego opadu, który osadza się w okresach bezdeszczowych. W wielu pracach autorzy stwierdzają zawyżanie stężeń jonów w wodzie opadowej, ponieważ receptor jest ekspozycyjny także w okresach bezdeszczowych. W czasie poprzedzającym opady atmosferyczne osiada na receptorze opad suchy (dry deposition) – pyły i gazy, które mają właściwości kwasotwórcze lub alkalizujące, co w konsekwencji wpływa ujemnie na interpretację uzyskanych wyników (Turzański 1991). W przypadku, gdy receptor jest ekspozycyjny zarówno w trakcie trwania opadu, jak i w okresach bezdeszczowych, otrzymujemy tzw. opad atmosferyczny całkowity (bulk deposition)¹. Opad atmosferyczny zebrany tylko w czasie jego trwania jest nazywany opadem atmosferycznym mokrym (wet only)².

W celu wyeliminowania opadu suchego, w Polsce stosowano dotychczas codzienne mycie receptorów (lejków), ich wymianę po 24 godzinach, zakrywanie w okresie pozbawionym opadów. Wszystkie te metody niewątpliwie ograniczają ilość osiadającego pyłu, jednak interpretacja składu chemicznego opadów atmosferycznych, w związku z częściową dostawą suchego opadu, jest nadal trudna.

Rozstrzygnięcie, jaka część składu chemicznego opadów związana jest z opadem suchym, a jaka z opadem mokrym możliwe jest dopiero po wyeliminowaniu opadu suchego i zastosowaniu specjalistycznych urządzeń typu „wet only” (NADP/NTN³ 1978, EMEP⁴, Fiszer i in. 1987a, Turzański 1991, Turzański, Bik 1991, AIRMoN⁵, Żelazny 2000a,b, ZMŚP⁶: stacje bazowe Wigry i Storkowo). Zdecydowana większość wykonanych dotychczas w Polsce badań składu chemicznego opadów atmosferycznych w rzeczywistości dotyczy opadu całkowitego.

¹ W dalszej części pracy będzie nazywany opadem całkowitym.

² W dalszej części pracy nazywany będzie: opadem mokrym lub opadem (wet only).

³ National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network (NADP/NTN).

⁴ Cooperative programme for monitoring and evaluation of long-range transmission of air pollutants in Europe (EMEP).

⁵ Atmospheric Integrated Research Monitoring Network (AIRMoN).

⁶ Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego.

2.1.1.2. Pobór prób wody z opadu całkowitego

W czasie realizacji projektu, od 1 lipca 2002 r. do 31 października 2004 r. pobór wód opadowych został zaplanowany dla różnych skal czasowych (14 dni, doba, godzina) przy zastosowaniu różnych metod: opad całkowity i opad mokry. Schemat poboru prób wody ilustruje rycina 2.1.

Wody z opadu całkowitego pobierano z:

- 14-dniowych sum – 1 receptor (1000 cm²), monitoring przez cały okres badawczy,
- dobowych sum – 3 niezależne receptory, każdy po 1000 cm²; dodatkowo zainstalowano receptor o powierzchni 5000 cm² do poboru prób wody z opadów <1 mm.

Recepty o powierzchni wlotowej 1000 cm² wykonane były z aluminium pokrytego teflonem, a receptor – 5000 cm² wykonany został z wysokogatunkowej stali obojętnej chemicznie. W przypadku prób wód z sum dobowych wody pobierano około godziny 6⁰⁰ GMT po każdej dobie, w której wystąpił opad, po terminowej obserwacji meteorologicznej.

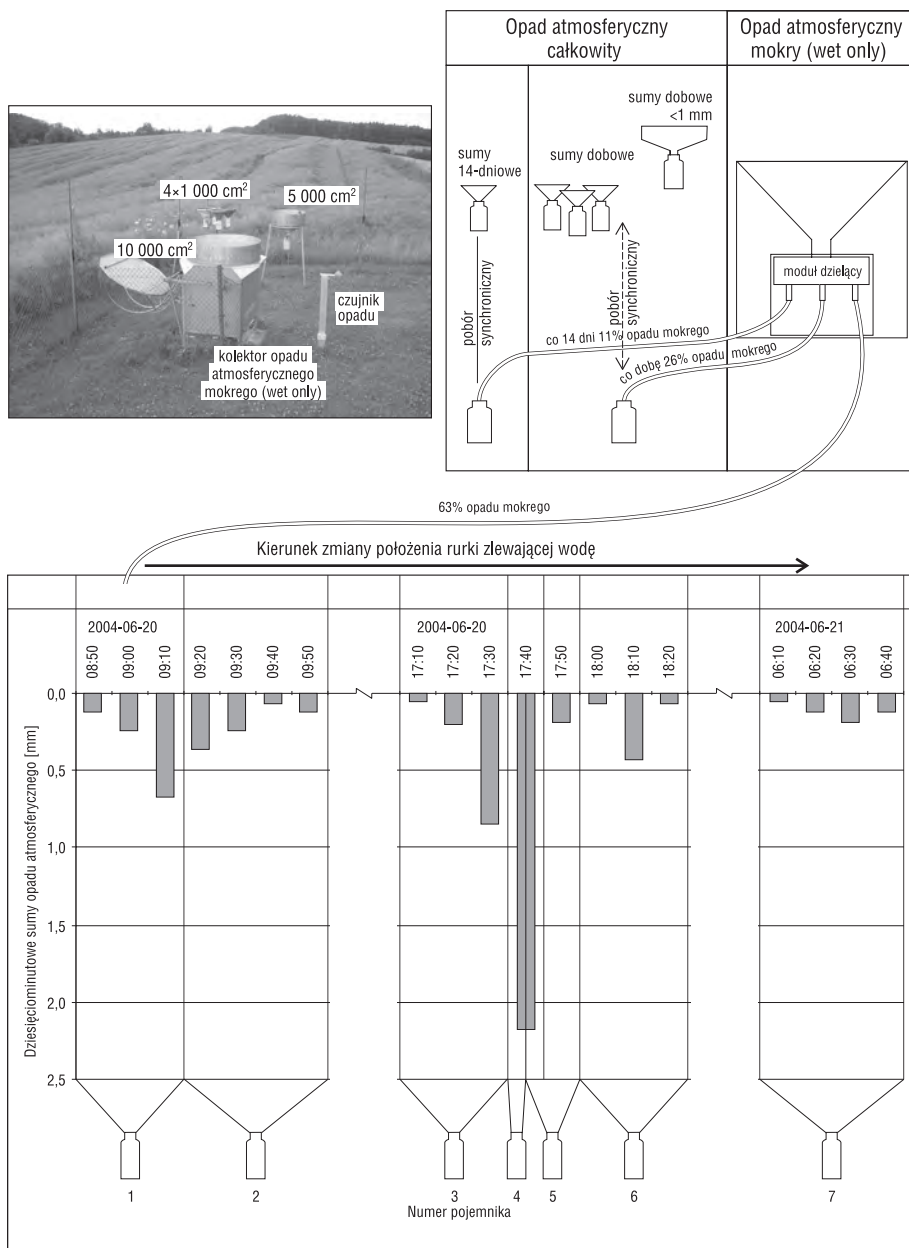
Komentarza wymaga zastosowanie trzech niezależnych receptorów do poboru wód z dobowych sum opadu całkowitego. Ich użycie wynika z eksperymentu prowadzonego na Stacji Naukowej IGiGP UJ w Łazach od 1993 r. Po pobraniu z trzech niezależnych receptorów prób wody z sum dobowych opadu całkowitego, w laboratorium oznacza się przewodność (SEC)⁷ i pH, po czym, do dalszych oznaczeń wybiera się próbę wody o najniższej przewodności. Z wyników eksperymentu (Żelazny 1998, 1999, 2000a,b, 2001) jednoznacznie wynika, że przy takim sposobie poboru wód z opadu całkowitego, pomimo, iż nie zostaje wyeliminowany błąd systematyczny wynikający z osiadania opadu suchego w czasie poprzedzającym opady, to zostaje w znacznym stopniu ograniczony błąd wynikający z zanieczyszczeń przypadkowych (owady, liście, zanieczyszczenia związane z pracami polowymi prowadzonymi w pobliżu miejsca poboru wód: opryski, wysiewanie nawozów, zapylenie związane z zabiegami agrotechnicznymi i ekskrementy ptasie). W Polskiej Normie (PN-91) jest określone: *jeśli w próbce wody znajdują się ekskrementy ptasie, to próbkę należy uznać za zniszczoną, a w przypadku osadów należy ten fakt zapisać w uwagach*. Wyeliminowanie błędu przypadkowego jest szczególnie ważne w opadach z sum dobowych, wykorzystywanych do szukania związków pomiędzy warunkami meteorologicznymi a składem chemicznym wód, ponieważ pojedynczym, przypadkowo zanieczyszczonym opadom nadają zbyt dużą wagę. Zastosowanie trzech niezależnych receptorów pozwoli zweryfikować przydatność takiego sposobu poboru wody w odniesieniu do związków biogennych.

2.1.1.3. Pobór prób wody z opadu mokrego

Synchronicznie do pobranych prób wody z opadu całkowitego pobrano wody z opadu mokrego za pomocą specjalnego kolektora. W kolektorze zainstalowano receptor o powierzchni wlotowej 10000 cm². Próby wody z opadu mokrego pobrano z:

- 14-dniowych sum opadów (ciągły monitoring),
- dobowych sum opadów,
- godzinnych (sum cząstkowych) faz opadu.

⁷ SEC – specific electrical conductance, przewodność elektryczna właściwa, w skrócie przewodność.



Rycina 2.1. Schemat poboru różnego rodzaju wód opadowych w czasie badań przeprowadzonych w Łazach od 1 lipca 2002 roku do 31 października 2004 roku

Figure 2.1. Schedule of various types of precipitation water sampling performed at Łazy in 1 July 2002-31 November 2004

Jeden z problemów, który wymagał rozwiązania polegał na tym, aby z jednego receptora o powierzchni wlotowej 10000 cm², po oddzieleniu opadu suchego od mokrego, rozdzielić spływającą wodę na trzy niezależne próby (opady z sum 14-dniowych, z sum dobowych i z godzinnych faz). W tym celu skonstruowano automatyczny moduł dzielący opad mokry na trzy niezależne próby o różnych proporcjach w zależności od planowanego czasu ekspozycji pojemnika zbierającego opad. Najmniej, bo tylko 11% opadu, było automatycznie zlewane do pojemnika zbierającego wody w rytmie 14-dniowym, nieco więcej (26%) – do pojemnika z sum dobowych, a najwięcej (63%) – do pojemników z godzinnych faz. Pomimo zastosowania receptora, który umożliwił zebranie z 1 mm opadu 1 dm³ wody, zebrana objętość była często zbyt mała do wykonania oznaczeń. Wynikało to z zastosowanych metod analitycznych, które przedstawiono w rozdziale 2.2.

Komentarza wymaga sformułowanie „próby wody z godzinnych faz (sum cząstkowych opadu)”, co ściśle biorąc oznacza: co najwyżej godzinne sumy cząstkowe, za wyjątkiem pierwszej fazy opadu mokrego, która niekiedy była dłuższa niż godzina. Wynika to z uwarunkowań technicznych funkcjonowania kolektora w kontekście rozwiązywanego zadania. Rycina 2.1 przedstawia podział opadu mokrego na kolejne fazy. Kłapa kolektora otwierała się wraz z pojawieniem się opadu na czujniku. Woda zaczynała wypełniać pierwszy pojemnik. Pojawiało się wtedy kilka problemów.

Problem 1: z powodu zbyt małej objętości wody w początkowej, pierwszej godzinie opadu” nie można wykonać oznaczenia, lecz w kolejnych fazach opadu zebrana objętość wody jest wystarczająca. Brak wody z początku opadu jest bardzo niekorzystny, ponieważ jest to szczególnie ważny moment w badaniu zmian składu chemicznego opadu. Na początku opadu następuje przemywanie powietrza (usuwanie pyłów, aerozoli i gazów) w procesie zwanym „washout” (wmywanie podchmurowe). W oprogramowaniu urządzenia rozwiązano ten problem w następujący sposób: jeśli objętość opadu jest zbyt mała, to należy poczekać, aż jej objętość będzie wystarczająca do oznaczenia jonów i dopiero wtedy rozpocznie się napełnienie kolejnych pojemników. Ten warunek obowiązywał tylko dla pierwszej (początkowej) fazy opadu. W pozostałych fazach zbierano wodę opadową z co najwyżej godziny. „Co najwyżej” gdyż pojawiał się kolejny problem.

Problem 2: opad w czasie doby pojawia się wielokrotnie i trwa kilka, kilkanaście minut, następnie są godziny bez opadu i znowu następuje kilka, kilkanaście minut opadu, po czym znowu kilka godzin bez opadu oraz kolejny opad (w sumie godzina). W tym czasie mogą zmienić się kierunki adwekcji mas powietrza. Gdyby zbierać opad z takiej „efektywnej” godziny (rejestrator w kolektorze sumuje czas opadu), to zostałyby utracona informacja związana z warunkami meteorologicznymi, gdyż wszystkie sumy cząstkowe opadu zostałyby zlane do jednego pojemnika. Drugi warunek rozwiązał ten problem i w uproszczeniu realizował następujący schemat: jeśli opad atmosferyczny rozpoczął się, to od tego momentu liczony jest czas trwania opadu (w czasie badań 1 godzina), gdy opad trwał krótko np. 15 minut, następnie było 10 minut przerwy, po czym znowu 10 minut opadu i następnie brak opadu przez kilka godzin, to po jednej godzinie od rozpoczęcia opadu program sterujący kolektorem ustawiał końcówkę zlewającą wodę z opadu nad kolejnym pojemnikiem z wyjątkiem pierwszej fazy.

Problem 3: natężenie opadu i objętość wody są zbyt duże, co grozi przelaniem wody z pojemnika. Zaprogramowany trzeci warunek wykluczał wylanie wody z pojem-

nika, ponieważ na podstawie pomiaru sum cząstkowych opadu (sumy opadu mierzone z dokładnością 0,06 mm były rejestrowane co 10 minut), końcówka zlewająca wodę była przesuwana po napełnieniu 1 dm³ wody nad kolejny pojemnik i zaczynała wcześniej go wypełniać niż planowana godzina. Rejestrator dodatkowo notował czas (minutę) zmiany pojemnika.

Wymienione trzy warunki logiczne powodowały, iż tak zebrany opad mokry mógł być wielokierunkowo interpretowany, szczególnie w odniesieniu do warunków meteorologicznych. Należy nadmienić, iż elektroniczny zapis funkcjonowania urządzenia umożliwiał uzyskanie szeregu dodatkowych informacji. Z zapisu można odczytać, kiedy opad rozpoczął się i kiedy zakończył, jakie były sumy cząstkowe opadu i ile trwał opad (% czasu) oraz kiedy nastąpiła zmiana pojemnika. Podgrzewanie receptora w kolektorze pozwoliło na prowadzenie eksperymentu także w zimie. W przypadku braku opadu, po trzech minutach kolektor zamykał receptor.

2.1.2. Badania wód powierzchniowych

Stopień zanieczyszczenia wód powierzchniowych związkami biogennymi badano w zlewni Starej Rzeki zamkniętej wodowskazem w Łazach oraz w jej czterech zlewniach cząstkowych: Kubaleńca, Dworskiego Potoku, Leśnego Górnego Potoku⁸ i Leśnego Potoku. Każda z tych zlewni charakteryzuje się odmienną strukturą użytkowania oraz intensywnością gospodarowania. Miejsca poboru próbek wód rzecznych zlokalizowano w profilach wodowskazowych zamykających poszczególne zlewnie.

W celu określenia wieloletniej i sezonowej zmienności chemizmu, próby wód rzecznych pobierano systematycznie co 14 dni (związki biogenne, SEC, pH i makroelementy) lub co 7 dni (pH, SEC, makroelementy i zawiesinę). Pomiar wód rzecznych co dwa tygodnie był zsynchronizowany z poborem próbek wód opadowych. Codziennie, w terenie i w laboratorium, mierzono pH i SEC. Codziennych pomiarów jedynie nie wykonywano w Leśnym Górnym Potoku. W większości terminowych poborów (14-dniowych) mierzono zawartość tlenu w wodzie i stopień wysycenia wody tlenem oraz dodatkowo ciśnienie atmosferyczne. Przy ujemnych temperaturach powietrza pomiar pH, SEC i tlenu nie był wykonywany; wyjątek stanowiły odwilże.

Próbki wód rzecznych pobierano w czasie wezbrań różnego typu: opadowych (z opadów burzowych, frontalnych), roztopowych i roztopowo-deszczowych z uwzględnieniem fazy wznoszenia i opadania fali wezbraniowej. Częstość opróbkowania zależała od dynamiki zmian natężenia przepływu: od kilku minut do kilkunastu godzin. W terenie mierzono pH i SEC wody. W czasie dużego natężenia opadu zadanie to było trudne do wykonania. W czasie niektórych wezbrań pobierano także próbki wód spływu powierzchniowego.

W okresach międzywezbraniowych przeprowadzono kilka 24-godzinnych eksperymentów, w czasie których próby wód rzecznych pobierano synchronicznie, co dwie godzi-

⁸ Ten punkt wodowskazowy został założony w 2002 r. dla potrzeb projektu, a pozostałe funkcjonują od kilkunastu lat.

ny. W terenie mierzono pH i SEC oraz pobrano próby wody do oznaczeń jonów. W czasie kilku eksperymentów dokonano synchronicznego poboru wód gruntowych do oznaczeń chemicznych, a także pomiaru stanu zwierciadła wód gruntowych (z piezometrów).

Stany wody w potokach mierzone były codziennie o godz. 6 GMT oraz w sposób ciągły za pomocą limnigrafu pływakowego, a od czerwca 2003⁹ roku za pomocą czujników stanów wód (Aplisens SG-25 i Peltron PLH 27), co 10 minut. Do cyfrowego zapisu użyto rejestratorów firmy TRAX elektronik (RC-10 i RC-12). W związku ze zmianą kształtów przelewów w czasie projektu zostały wykonane nowe krzywe natężenia przepływu dla 4 profili wodowskazowych. Dane meteorologiczne uzyskano z posterunku meteorologicznego znajdującego się w zlewni Starej Rzeki, w pobliżu Stacji Naukowej IGiGP UJ w Łazach.

2.1.3. Badania wód podziemnych

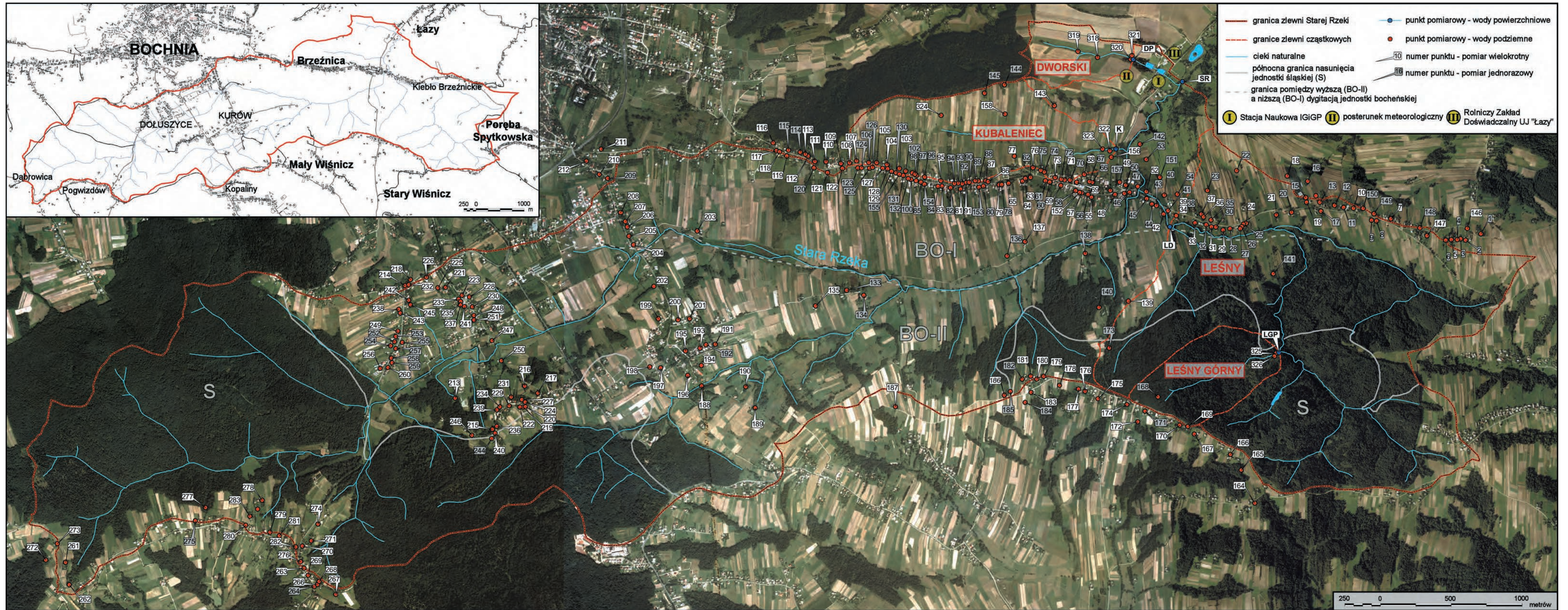
W celu oceny stopnia zanieczyszczenia wód podziemnych związkami biogennymi, w obszarach o różnym użytkowaniu pobrano wielokrotnie próbki wody ze studni i źródeł (do 8 razy w monitorowanych studniach). Badania terenowe podzielono na dwa etapy: wstępny i zasadniczy.

Etap wstępny polegał na przeprowadzeniu wywiadu z właścicielem studni, zebraniu informacji hydrologicznej, wizualnej ocenie lokalizacji studni ze szczególnym uwzględnieniem otoczenia studni oraz ustaleniu położenia studni w stosunku do obiektów gospodarczych: składu obornika, zbiorników na gnojówkę lub gnojowicę, szamba i innych obiektów gospodarczych potencjalnie mających wpływ na jakość wody w studni. Następnie wykonywano pomiar poziomu zwierciadła wody podziemnej, temperatury wody oraz pH i SEC, po czym pobierano próbkę wody w celu oznaczenia Ca^{2+} , Na^+ i K^+ . Po zlokalizowaniu studni na mapie i analizie pięciu cech fizykochemicznych w odniesieniu do budowy geologicznej i jednostek tektonicznych, typowano studnię do dalszych badań. W tym celu wykonano mapy cyfrowe: budowy geologicznej¹⁰, jednostek tektonicznych, pokrycia terenu oraz wykonano warstwę cyfrową z lokalizacją wszystkich badanych obiektów (ryc. 2.2). Dla zlewni Starej Rzeki wykonano model rzeźby terenu (DEM) o rozdzielczości 2 m, który został wkomponowany w model Pogórza wykonany w czasie wcześniejszych badań.

Etap główny polegał na pomiarze wymienionych wyżej cech fizykochemicznych wody oraz poborze prób wody z już wytypowanych studni do oznaczenia związków biogennych. W celu poszerzenia interpretacji wykonano dodatkowe oznaczenia pH, SEC i pozostałych makroelementów, niekiedy oznaczano Fe_{og} i zawartość tlenu. W celu lepszego poznania przestrzennego zróżnicowania stężeń związków biogennych i ich zmian w czasie, w sąsiednich studniach położonych na linii prawdopodobnego kierunku drenażu wód podziemnych, wykonywano oznaczenia pięciu cech fizykochemicznych:

⁹ Fundacja na Rzecz Nauki Polskiej sfinansowała remont przelewów w zlewni Starej Rzeki i od czerwca 2003 r. uruchomiono cyfrowe zapisy stanu wody i temperatury wody w badanych zlewniach.

¹⁰ W tym celu wykorzystano mapy geologiczne i tektoniczne wykonane przez Z.R. Olewicz (1973a,b, 1968).



wykonanie warstw cyfrowych: M. Żurowski

Rycina 2.2. Lokalizacja punktów poboru wód podziemnych (piezometry, dreny, studnie gospodarskie) i powierzchniowych
Figure 2.2. Location of groundwater (piezometer sensors, water drainage pipes, household wells) and surface water sampling points

pH, SEC, Ca^{2+} , Na^+ i K^+ . Często oznaczano w tych studniach pozostałe makroelementy, a niekiedy także związki biogenne.

W celu określenia poziomu zwierciadła wód podziemnych w zlewniach cząstkowych, zamontowano piezometry: w zlewni Dworskiego Potoku (ryc. 2.2 punkty: 320 i 321), Kubaleńca – 2 (ryc. 2.2 punkty: 322 i 323) i Leśnego Górnego Potoku – 2 (ryc. 2.2 punkty: 325 i 326), z których pobierano próby wody do analiz chemicznych np. w czasie letnich niżówek lub roztopów. W sposób systematyczny pobierano także próby wód z dwóch drenów w Dworskim Potoku, które są obiektem badań od wielu lat (ryc. 2.2 punkty: 318 i 319).

2.2. Metodyka analiz chemicznych

Podstawowe analizy chemiczne wód opadowych, powierzchniowych i podziemnych wykonano w Laboratorium Hydrochemicznym Stacji Naukowej IGiGP UJ w Łazach k. Bochni. Pomiary właściwości fizykochemicznych wód powierzchniowych i podziemnych wykonywane były zarówno w laboratorium, jak i w terenie. Pomiary terenowe obejmowały temperaturę wody, pH, SEC, O_2 [% i $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] i ciśnienie atmosferyczne. Wykonywane były one przy użyciu miernika wielofunkcyjnego ELMETRON CX-401.

W laboratorium powtarzano pomiary pH i SEC przy użyciu miernika wielofunkcyjnego ELMETRON CX-721 (elektroda ERH-11 oraz czujnika EPS-3Z). Temperatura odniesienia dla pomiarów przewodności wynosiła 25°C .

Przed przystąpieniem do analiz chemicznych próby wód powierzchniowych oraz opadowych sączone były przez sączki jakościowe średnie FILTRAK 3M, ewentualnie POCh. W przypadku pobierania zawiesiny do oznaczenia fosforu całkowitego używano sączków Sartorius $0,45\ \mu\text{m}$.

Jako wskaźnik punktu końcowego miareczkowania acydymetrycznego (oznaczanie HCO_3^-) stosowano oranż metylowy. W przypadku prób wód opadowych, ze względu na zakres zmiany barwy wskaźnika stosowanego w oznaczeniu, zawartość HCO_3^- oznaczano tylko w próbach o $\text{pH} > 4,4$. W przypadku oznaczania związków biogennych w wodach powierzchniowych, podziemnych i opadowych oznaczenia, z zasady, były wykonywane do czterech godzin od czasu pobrania próby wody. W zimie oznaczenia wykonywano po uzyskaniu przez wodę temperatury laboratoryjnej ($19\text{--}20^\circ\text{C}$). Stosowano zarówno klasyczne metody analityczne (miareczkowanie acydymetryczne, argentometryczne i kompleksonometryczne), jak i metody instrumentalne (spektrofotometria i fotometria płomieniowa). W tabeli 2.1 zestawiono stosowane metody analityczne. Część analiz (fosfor całkowity w zawieszynie) została wykonana w laboratorium AGH, natomiast jony z wód powierzchniowych z kilku okresów międzywezebraniowych oznaczono w laboratorium IOP PAN w Krakowie.

Tabela 2.1. Metodyka oznaczeń chemicznych

Table 2.1. Methodology of chemical analysis

Oznaczenie		Metoda oznaczenia
Wodorowęglany	HCO_3^-	acydymetryczna
Siarczany	SO_4^{2-}	spektrofotometryczna (turbidymetryczna z BaCl_2) ¹ (PN-79 / C-04566.10 – Woda i ścieki)
Chlorki	Cl^-	argentometryczna (Mohra) oraz w opadach – spektrofotometryczna ¹ (turbidymetryczna z AgNO_3) (PN-75 / C-04617 arkusz 02 – Woda i ścieki) (PN-76 / C-04617 arkusz 01 – Woda i ścieki)
Wapń	Ca^{2+}	fotometria płomieniowa ²
Sód	Na^+	fotometria płomieniowa ² (PN-73 / C-04587 – Woda i ścieki)
Potas	K^+	fotometria płomieniowa ² (PN-74 / C-04591 – Woda i ścieki)
Magnez	Mg^{2+}	spektrofotometryczna (z żółcienią tytanową) ¹
Twardość ogólna	$\text{Tw}_{\text{og.}}$	kompleksonometryczna (wersenianowa) (PN-71 / C-04554 – Woda i ścieki)
Żelazo ogólne – – rozpuszczone	$\text{Fe}_{\text{og.}}$	spektrofotometryczna ¹ (odczynniki – Ferrospectral firmy Merck)
Azotyny	NO_2^-	spektrofotometryczna (reakcja Griessa) ¹
Jony amonowe	NH_4^+	Spektrofotometryczna (metoda indofenolowa – reakcja Berthelota) ¹
Ortofosforany rozpuszczone	PO_4^{3-}	spektrofotometryczna (metoda molibdenianowa, z kwasem askorbinowym jako reduktorem) ¹
Azotany	NO_3^-	spektrofotometryczna ¹ (odczynniki – Nitrospectral firmy Merck)
Azotany	NO_3^-	potencjometryczna ³ (PN-86 / C-04576/10 – Woda i ścieki)
Tlen rozpuszczony	O_2	amperometryczna ⁴
Substancje rozpuszczone	S_r	wagowa ⁵ (PN-78 / C-04541 – Woda i ścieki)
Zawiesina ogólna	Z_{og}	wagowa ⁵ (stowano sączki ilościowe średnie Filtrak 389) (PN-78 / C-04541 – Woda i ścieki)
Fosfor ogólny (całkowity)	P_{og}	ICP ⁶
Skład granulometryczny	S_{gr}	laserowy miernik cząstek ⁷
Urządzenia: ¹ Spektrofotometr Merck SQ 118. ² Fotometr płomieniowy JENWAY PFP 7. ³ Azotanowa elektroda jonoselektywna DETEKTOR, miernik wielofunkcyjny ELMETRON CX-721. ⁴ Membranowy czujnik tlenowy, tlenomierz JENWAY 9071 oraz miernik wielofunkcyjny ELMETRON CX-401, pomiary wykonywane w terenie podczas poboru prób. ⁵ Waga analityczna RADWAG E42, suszarka laboratoryjna SML 32/250. ⁶ ICP MS ELAN 6100 PERKIN ELMER, mineralizacja zawiesiny na sączku Sartorius 0,45 µm w mineralizatorze mikrofalowym (w 65% spektralnie czystym HNO_3) – laboratorium AGH. ⁷ Analysette 22 FRITSCH.		

2.3. Metody obliczeń statystycznych i wizualizacji danych

Wieloletnie zmiany składu chemicznego wód określono wykorzystując sezonowy test Kendalla. Metoda ta jest zalecana do analizy parametrów podlegających zmianom sezonowym, ponieważ polega na porównaniu ze sobą przeciętnych miesięcznych wartości parametrów (median) z różnych lat (np. I 2002 – I 2003, II 2002 – II 2003, itd.). Nachylenie linii trendu obliczono stosując *Kendall slope estimator* (Hirsch i in. 1991, Hensel, Hirsch 2002). Wpływ natężenia przepływu na skład chemiczny wód wyeliminowano poprzez *wyglądzenie* zależności skład chemiczny-natężenie przepływu przy pomocy metody LOWESS (LOcally WEighted Scatterplot Smoothing), a następnie przeprowadzono analizę reszt z LOWESS. Na podstawie sezonowego testu Kendalla – przy użyciu przeciętnych miesięcznych wartości reszt z LOWESS (median) – określono trend zmian poszczególnych parametrów fizykochemicznych wód, niezależnych od zmian natężenia przepływu.

W wielowymiarowych analizach statystycznych (analiza korelacji, analiza czynnikowa) analizowane zmienne powinny być zgodne z rozkładem normalnym (Łomnicki 1999) oraz powinny być standaryzowane (Ostasiewicz 1999). Zgodność zmiennych empirycznych stężeń związków biogennych, pozostałych cech fizykochemicznych, zmiennych hydrologicznych i meteorologicznych z rozkładem normalnym sprawdzono przy pomocy testu Kołmogorowa-Lillieforsa. Gdy analizowane zmienne okazały się niezgodne z rozkładem normalnym zostały transformowane (zlogarytmowane). Wyjątkowo potraktowano odczyn wody opadowej (ujemny logarytm ze stężenia jonu wodorowego) i średnią dobową temperaturę powietrza, która nie była normalizowana, ponieważ pomimo braku zgodności z rozkładem normalnym charakteryzowała się one rozkładem symetrycznym. W przypadku dobowych wartości meteorologicznych, gdy zmienne zawierały wartość 0, przed zlogarytmowaniem zostały one przekodowane (do każdej wartości prędkości wiatru dodano wartość $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, do każdej wartości usłonecznienia rzeczywistego – 0,1 godz. i do każdej wartości niedosytu wilgotności powietrza – 0,1 hPa). Następnie, po raz drugi, sprawdzono dopasowanie przekodowanych i przetransformowanych (zlogarytmowanych) zmiennych do rozkładu normalnego. Większość cech fizykochemicznych uzyskało rozkład normalny, a zmienne meteorologiczne, pomimo braku zgodności z rozkładem normalnym, uzyskały lepszą symetrię. Następnie zmienne zostały standaryzowane. Przygotowane w powyższy sposób dane zostały użyte w analizach statystycznych. We wszystkich obliczeniach przyjęto poziom istotności $p=0,05$.

W analizie czynnikowej interpretacji poddano wyodrębniono czynniki, które mają wartości własne większe od 1.

Wszystkie obliczenia i prezentację graficzną wykonano przy użyciu programów komputerowych Excel i Statistica 6.0 (*STATISTICA* 2003). Ryciny przygotowano w programie CorelDraw 11, ArcView 9.1 i Idrisi Kilimanjaro.

Analiza prób wody pozwoliła odpowiedzieć na pytania częściowe dotyczące stopnia zanieczyszczenia wód opadowych, powierzchniowych i podziemnych mineralnymi związkami azotu i fosforu w obszarach o różnym użytkowaniu. Możliwe było określenie

różnych dróg dostawy związków biogennych wraz z opadem atmosferycznym i dynamiki ich odprowadzenia w falach wezbraniowych cieków odwadniających zlewnie o różnym użytkowaniu. Obliczono także prosty bilans hydrochemiczny związków biogennych i pozostałych jonów dla roku hydrologicznego 2004.

W kolejnych rozdziałach publikacji zostaną omówione problemy cząstkowe zrealizowane w ramach projektu.

Pierwsze wyniki badań z realizowanego projektu przedstawiono na konferencjach (międzynarodowych i krajowych) oraz w kilku artykułach. Wykaz prac, które powstały w ramach projektu znajduje się w internecie na stronie Zakładu Hydrologii IGiGP UJ (www.geo.uj.edu.pl). Ze względu na ograniczenie objętościowe, w niniejszym opracowaniu tylko część wyników została zaprezentowana. Część wyników projektu jest zawarta w pracy doktorskiej J. Raczak pt.: *Naturalne i antropogeniczne uwarunkowania zmienności chemizmu wód powierzchniowych w małych zlewniach na progu Pogórza Wiśnickiego* (w przygotowaniu). Informacje szczegółowe dotyczące liczby zebranych prób wody w odniesieniu do różnych sposobów poboru wód zamieszczono w poszczególnych rozdziałach.